

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (JP)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8-231529 ✓

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8-231529

(43) 【公開日】 平成 8 年 (1996) 9 月 10 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) September 10 day

(54) 【発明の名称】 ヒドラジン誘導体およびそれを有効成分とする殺虫組成物

(54) [Title of Invention] IT DESIGNATES HYDRAZINE DERIVATIVE AND THAT AS ACTIVE INGREDIENT INSECTICIDAL COMPOSITION

(51) 【国際特許分類第 6 版】 C07D307/79  
A01N 43/12

(51) [International Patent Classification 6th Edition] C07D307/79 A01N 43/12

【FI】 C07D307/79 A01N 43/12  
2 Z |

[FI] C07D307/79 A01N 43/12 Z

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 8

[Number of Claims] 8

【出願形態】 OL

[Form of Application] OL

【全頁数】 11

[Number of Pages in Document] 11

(21) 【出願番号】 特願平 7-38559

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7-38559

(22) 【出願日】 平成 7 年 (1995) 2 月 27 日

(22) [Application Date] 1995 (1995) February 27 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 000004086

[Applicant Code] 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

[Name] NIPPON KAYAKU CO. LTD. (DB 69-054-7468)

【住所又は居所】 東京都千代田区富士見 1 丁目 11 番 2 号

[Address] Tokyo Chiyoda-ku Fujimi 1-11-2

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 000001856

[Applicant Code] 000001856

【氏名又は名称】 三共株式会社

[Name] SANKYO CO., LTD.

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町 3 丁目 5 番 1 号

[Address] Tokyo Chuo-ku Nihonbashi Honmachi 3-Chome 5-1

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 戸谷 哲也

[Name] Toya Tetsuya

【住所又は居所】 埼玉県与野市上落合 1090 日化社宅 B

[Address] Saitama Prefecture Yono City Kamiochiai 1090 day

4 2 1

(72) 【発明者】

【氏名】加藤 康仁

【住所又は居所】埼玉県与野市上落合 1 0 9 0 日化社宅 B  
4 3 1

(72) 【発明者】

【氏名】山本 由美子

【住所又は居所】埼玉県上尾市仲町 2 - 1 3 - 4 ファース  
トハイム 3 0 3

(72) 【発明者】

【氏名】渡部 哲夫

【住所又は居所】埼玉県上尾市小敷谷 8 8 0 - 3 3 |

(72) 【発明者】

【氏名】柳 幹夫

【住所又は居所】埼玉県桶川市川田谷 4 2 6 5 - 3 |

(72) 【発明者】

【氏名】塚本 芳久

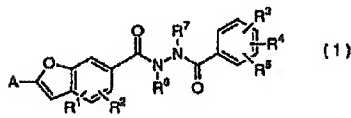
【住所又は居所】滋賀県野洲郡野洲町野洲 1 0 4 1 三共株  
式会社内 |

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 下記式 (1) で示されるベンゾフラン環を有する  
ヒドラジン誘導体、それらの製造方法および該誘導体を有効  
成分として含有する殺虫組成物。



【式中 A は水素原子または (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基を示し、  
R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> はそれぞれ独立に水素原  
子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基または (C<sub>2</sub>

conversion company housing B421

(72) [Inventor]

[Name] Kato Yasuhito

[Address] Saitama Prefecture Yono City Kamiochiai 1090 day  
conversion company housing B4 31

(72) [Inventor]

[Name] Yamamoto Yumiko

[Address] Saitama Prefecture Ageo City Nakamachi 2 - 13 - 4 f  
ast Heim 303

(72) [Inventor]

[Name] Watabe Tetsuo

[Address] Saitama Prefecture Ageo City Koshikiya 880 - 33

(72) [Inventor]

[Name] Willow Mikio

[Address] Saitama Prefecture Okegawa City Kawada valley 4265 -  
3

(72) [Inventor]

[Name] Tsukamoto Yoshihisa

[Address] Inside of Shiga Prefecture Yasu-gun Yasu-cho Yasu 10  
41 Sankyo Co., Ltd.

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract] (There is an amendment.)

[Constitution] Hydrazine derivative, those manufacturing met  
hod and contains said derivative as effective component  
insecticidal composition which possess benzofuran ring which is  
shown with below-mentioned Formula (1).

[A in Formula shows hydrogen atom or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group,  
R<sup>1</sup>, the R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> hydrogen atom, halogen atom,  
show (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group or (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkenyl group etc in

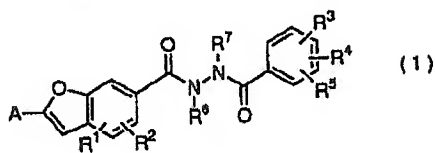
—C<sub>5</sub>) アルケニル基などを示し、R は水素原子、シアノ基、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) アシル基またはハロゲン原子などを示し、R<sup>7</sup> は非置換の (C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>) 分枝アルキル基または同じかもしくは異なった1もしくは2個の (C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>) シクロアルキル基で置換された (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) 直鎖状アルキル基を示す。] |

【効果】 この誘導体は、近年殺虫剤に抵抗性をつけて問題となっている害虫、特に鱗翅目害虫 (コナガ、ハスモンヨトウ、コブノメイガ、チャノコカクモンハマキなど) に対し高い殺虫効果を有する。

【特許請求の範囲】 |

【請求項 1】 一般式

【化 1】 |



【式中 A は水素原子または (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) アルキル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) アルキル基、(C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>) アルケニル基、(C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>) アルキニル基、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) アルコキシ基、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) ハロアルキル基、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示す。R<sup>6</sup> は水素原子、シアノ基、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) アシル基、ハロゲン原子もしくは OR<sup>8</sup> (ただし R<sup>8</sup> は水素原子、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) アルキル基または (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) アシル基を示す) で置換されてもよい (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) アルキル基、(C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>) アルキニル基、(C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>) アルケニル基または SR<sup>9</sup> (ただし R<sup>9</sup> は (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) アルキル基または (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) ハロアルキル基を示す) を示す。R<sup>7</sup> は非置換の (C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>) 分枝アルキル基または同じかもしくは異なった1もしくは2個の (C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>) シクロアルキル基で置換された (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) 直鎖状アルキル基を示す。] で表わされるヒドラジン誘導体。

【請求項 2】 A が水素原子またはメチル基を示し、R<sup>1</sup> が水素原子または (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) アルキル基を示し、R<sup>2</sup> が水素原子またはハロゲン原子を示し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> がそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) ア

respective independence, R<sup>6</sup> hydrogen atom, the cyano group, shows (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) acyl group or halogen atom etc, R<sup>7</sup> unsubstituted (C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>) branched alkyl group or the same or 1 or 2 which differs shows (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) straight chain alkyl group where is substituted with (C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>) cycloalkyl. ]

[Effect(s)] This derivative, recently attaching resistance to insecticide, has high insecticidal effect vis-a-vis insect pest and especially lepidopteran pest (Such as *Plutella xylostella* (Linnaeus) (diamondback moth, cabbage moth), *Spodoptera litura* (Fabricius) (tobacco cutworm), *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenée) (rice leafroller) and *Adoxophyes* sp.) which become the problem.

[Claim(s)]

[Claim 1] General Formula

[Chemical Formula 1]

Hydrazine derivative which is displayed with [A in Formula shows hydrogen atom or (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkyl group, R<sup>1</sup>, the R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> hydrogen atom, halogen atom and (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkyl group, the (C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>) alkenyl group, (C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>) alkynyl group, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkoxy group, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) haloalkyl group, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) haloalkoxy group, show cyano group or nitro group in respective independence. R<sup>6</sup> hydrogen atom, cyano group and (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) acyl group, optionally substitutable (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkyl group and (C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>) alkynyl group, shows (C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub>) alkenyl group or SR<sup>9</sup> (However R<sup>9</sup> shows (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkyl group or (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) haloalkyl group.) with halogen atom or OR<sup>8</sup> (However R<sup>8</sup> shows hydrogen atom, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkyl group or (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) acyl group.). R<sup>7</sup> unsubstituted (C<sub>3</sub>—C<sub>10</sub>) branched alkyl group or same or 1 or 2 which differs shows the (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) straight chain alkyl group where is substituted with (C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>) cycloalkyl group. ]

[Claim 2] A shows hydrogen atom or methyl group, R<sup>1</sup> shows hydrogen atom or (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkyl group, the R<sup>2</sup> shows hydrogen atom or halogen atom, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> hydrogen atom, halogen atom and (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>) alkyl group, (C<sub>1</sub>—C<sub>4</sub>)

ルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルコキシ基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示し、R<sup>6</sup> が水素原子またはシアノ基を示し、R<sup>7</sup> が非置換の(C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub>) 分枝アルキル基を示す請求項 1 記載のヒドラジン誘導体。

【請求項 3】 A が水素原子を示し、R<sup>1</sup> が水素原子またはメチル基を示し、R<sup>2</sup> が水素原子を示し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> および R<sup>5</sup> がそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>) アルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>) アルコキシ基、(C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>) ハロアルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>) ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示し、R<sup>6</sup> が水素原子を示し、R<sup>7</sup> が非置換の(C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub>) 分枝アルキル基を示す請求項 2 記載のヒドラジン誘導体。

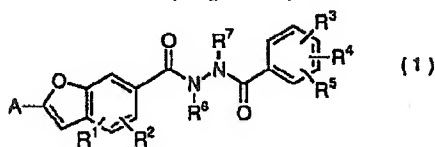
【請求項 4】 N-ベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3, 5-ジメチルベンゾイルヒドラジンおよびN-7-メチルベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3, 5-ジメチルベンゾイルヒドラジンから選ばれる請求項 3 記載のヒドラジン誘導体。

【請求項 5】 請求項 1 ~ 4 記載のヒドラジン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする殺虫組成物。

【請求項 6】 請求項 1 ~ 4 記載のヒドラジン誘導体を害虫に施用することを特徴とする殺虫方法。

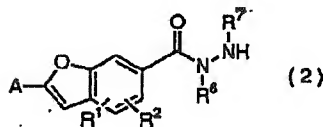
【請求項 7】 一般式

【化 2】



(式中 A および R<sup>1</sup> ~ R<sup>7</sup> は請求項 1 で定義した通りである) で示されるヒドラジン誘導体の製造法であって、不活性溶媒中塩基の存在下で式

【化 3】



alkoxy group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkoxy group, show the cyano group or nitro group in respective independence, R<sub>6</sub> shows hydrogen atom or cyano group, the hydrazine derivative which is stated in Claim 1 where R<sub>7</sub> shows unsubstituted (C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub>) branched alkyl group.

[Claim 3] A shows hydrogen atom, R<sub>1</sub> shows hydrogen atom or methyl group, R<sub>2</sub> shows the hydrogen atom, R<sub>3</sub> and R<sub>4</sub> and R<sub>5</sub> hydrogen atom, halogen atom and (C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>) alkyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>) alkoxy group, (C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>) haloalkyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>2</sub>) haloalkoxy group, show cyano group or nitro group in the respective independence, R<sub>6</sub> shows hydrogen atom, hydrazine derivative which is stated in Claim 2 where R<sub>7</sub> shows unsubstituted (C<sub>4</sub> - C<sub>6</sub>) branched alkyl group.

[Claim 4] Hydrazine derivative which is stated in Claim 3 which is chosen from N-benzofuran-6-carbo-N'-t-butyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine and N-7-methyl benzofuran-6-carbo-N'-t-butyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine.

[Claim 5] Insecticidal composition which designates that it contains hydrazine derivative which is stated in Claim 1 to 4 as active ingredient as feature.

[Claim 6] Hydrazine derivative which is stated in Claim 1 to 4 in insect pest application the insecticidal method which designates that it does as feature.

[Claim 7] General Formula

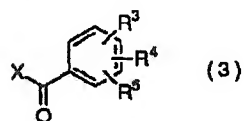
[Chemical Formula 2]

Being a production method of hydrazine derivative which is shown with (A and R<sub>1</sub> to R<sub>7</sub> in Formula are as defined with Claim 1), under existing of base in inert solvent system

[Chemical Formula 3]

(式中A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は上記で定義した通りである)のヒドラジド化合物を、式

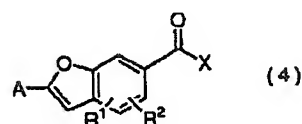
【化4】 |



(式中、Xはハロゲン原子であり、R<sup>3</sup> ~ R<sup>5</sup>は上記で定義した通りである)のハロゲン化ベンゾイル化合物と反応させることからなる方法。

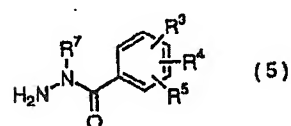
【請求項8】 請求項1記載の一般式(1)でR<sup>6</sup>が水素であるヒドラジン誘導体の製造法であって、式

【化5】 |



(式中A、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は上記で定義した通りであり、Xはハロゲン原子である)のハロゲン化ベンゾイル化合物を、不活性溶媒中、塩基の存在下で式

【化6】 |



(式中、R<sup>3</sup> ~ R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>は上記で定義した通りである)のヒドラジド化合物と反応させることからなる方法。 |

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は新規なヒドラジン誘導体に関するものであり、該誘導体は水田、畑地、果樹園、森林または環境衛生場面における殺虫剤として利用することができる。また、該誘導体は人または動物を寄生虫の障害から保護するために寄生虫防除剤として利用することができる。

Hydrazide compound of (A in Formula, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> are as defined at description above. ), system

[Chemical Formula 4]

Method which consists of fact that it reacts with halogenated benzoyl compound of the (In Formula, X is halogen atom, R<sup>3</sup> to R<sup>5</sup> is as defined at description above. ).

[Claim 8] Being a production method of hydrazine derivative where R<sup>6</sup> is hydrogen with General Formula (1) which is stated in Claim 1, system

[Chemical Formula 5]

Halogenated benzoyl compound of (A in Formula, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> is as defined at description above, the X is halogen atom. ), in inert solvent and under existing of base system

[Chemical Formula 6]

Method which consists of fact that it reacts with hydrazide compound of the (In Formula, R<sup>3</sup> to R<sup>5</sup> and R<sup>7</sup> are as defined at description above. ).

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention is something regarding novel hydrazine derivative, as for said derivative it can utilize as insecticide in paddy field, farmland, orchard, forest or the environment hygiene locale. In addition, it can utilize said derivative in order to protect person or animal from

【0002】

【従来の技術】特開昭62-167747号、特開平4-235117号にはN'-置換-N,N'-ジアシルヒドラジン誘導体が殺虫活性を有することが記載され、また特開昭62-263150号にはN,N'-ジ置換-N,N'-ジアシルヒドラジン誘導体が殺虫活性を有することが記載されている。しかし、これら特許には後記する本発明の誘導体についての具体的な記載はされていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】水田、畑地、果樹園、森林、または環境衛生場面における有害生物防除場で、より大きい殺虫活性および有益昆虫、環境等には害を及ぼさない性質を有し、かつ低毒性な化合物が要求されている。また、最近では公知の殺虫剤例えば有機リン剤、カーバメート剤、ピレスロイド剤等に対し抵抗性を示す害虫が増大し、防除が困難となってきており、新しいタイプの薬剤が要求されている。

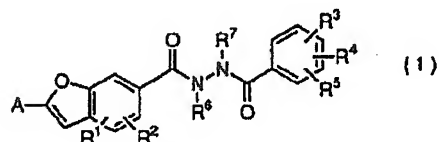
【0004】本発明は、有益昆虫、環境等には実質的に害を及ぼさず、低毒性で薬剤抵抗性害虫にも卓効を示す新しいタイプの殺虫性化合物およびそれを有効成分とする殺虫組成物を提供することを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために鋭意研究した結果、一般式、

【0006】

【化7】



【0007】【式中Aは水素原子または(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル基を示し、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルキル基、(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)アルケニル基、(C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>)アルキニル基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)アルコキシ基、(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)ハロア

disorder of parasite as parasite eradicator.

[0002]

[Prior Art] N'-substituted-N,N'-diacyl hydrazine derivative having insecticidal activity is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-167747 number and Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-235117 number, in addition N,N'-di-substituted-N,N'-diacyl hydrazine derivative having insecticidal activity is stated in Japan Unexamined Patent Publication Showa 62-263150 number. But, exemplary statement concerning derivative of this invention which postscript is done to these Patent is not done.

[0003]

[Problems to be Solved by the Invention] With pest control locale in rice paddy, farmland, orchard, forest or the environment hygiene locale, it possesses property which does not cause damage in a larger insecticidal activity and beneficial insect and environment etc, at same time low toxicity compound is required. In addition, recently insect pest which shows resistance insecticide for example organic phosphorus agent of the public knowledge, vis-a-vis carbamate agent and pyrethroid agent etc increases, prevention has become difficult, chemical of new type is required.

[0004] It designates that insecticidal compound of new type where this invention, does not cause damage to beneficial insect and environment etc substantially, with the low toxicity shows high efficiency even in drug resistant harmful insect and insecticidal composition which designates that as active ingredient are offered as object.

[0005]

[Means to Solve the Problems] In order to achieve above-mentioned objective result of diligent research, the General Formula,

[0006]

[Chemical Formula 7]

[0007] Discovering fact that it possesses insecticidal activity where novel hydrazine derivative which is displayed with [A in Formula shows hydrogen atom or (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl group, R<sup>1</sup>, the R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> hydrogen atom, halogen atom and (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) alkyl group, the (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) alkenyl group, (C<sub>2</sub>-

ルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示す。R<sup>6</sup> は水素原子、シアノ基、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) アシル基、ハロゲン原子もしくはOR<sup>8</sup> (ただしR<sup>8</sup> は水素原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基または(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アシル基を示す) で置換されてもよい(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基、(C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) アルキニル基、(C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) アルケニル基またはSR<sup>9</sup> (ただしR<sup>9</sup> は(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基または(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルキル基を示す) を示す。R<sup>7</sup> は非置換の(C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) 分枝アルキル基または同じかもしくは異なった1もしくは2個の(C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) シクロアルキル基で置換された(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) 直鎖状アルキル基を示す。] で表わされる新規ヒドラジン誘導体が優れた殺虫活性を有することを見出し本発明を完成するに至った。]

[0008] 一般式(1)において、ハロゲン原子としては、例えばフッ素、塩素、臭素または水素原子が挙げられ、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基としては、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチルなどが挙げられ、(C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) アルケニル基としては、例えばアリル、1-プロペニル、エテニル、2-ブテニル基などが挙げられ、(C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) アルキニル基としては、例えばエチニル、プロピニル、ブチニル基などが挙げられ、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルコキシ基としては、例えばメトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、tert-ブトキシ基などが挙げられ、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルキル基としては、例えば1-もしくは2-クロロエチル、クロロメチル、ジクロロメチル、ブロモメチル、1-もしくは2-ブロモエチル、フルオロメチル、ジフルオロメチル、トリフルオロメチル基などが挙げられ、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルコキシ基としては、例えば1-もしくは2-ブロモエトキシ、3-ブromo-n-プロポキシ、2, 2, 2-もしくは1, 1, 1-トリフルオロエトキシ、トリフルオロメトキシ基などが挙げられ、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アシル基としては、例えばアセチル、プロピオニル基などが挙げられ、(C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) 分枝アルキル基としては、例えばtert-ブチル、1, 2, 2-トリメチルプロピル、2, 2-ジメチルプロピル、1, 2, 2-トリメチルブチル基などが挙げられ、(C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) シクロアルキル基としては、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル基などが挙げられ、(C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub>) 直鎖状アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル基などが挙げられる。

[0009] 本発明のヒドラジン誘導体において好ましいものは、一般式(1)においてAは水素またはメチル基を示し、R<sup>1</sup> は水素または(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基を示し、R<sup>2</sup> は水素原子またはハロゲン原子を示し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup> およびR<sup>5</sup> はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) アルコキシ基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルキル基、(C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) ハロアルコキシ基、シ

C<sub>5</sub>) alkynyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkoxy group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkoxy group, show cyano group or nitro group in respective independence. R<sup>6</sup> hydrogen atom, cyano group and (C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub>) acyl group, optionally substitutable (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group and (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkenyl group, shows (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkenyl group or SR<sup>9</sup> (However R<sup>9</sup> shows (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkyl group.) with halogen atom or OR<sup>8</sup> (However R<sup>8</sup> shows hydrogen atom, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) acyl group.). R<sup>7</sup> unsubstituted (C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) branched alkyl group or same or 1 or 2 which differs shows the (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) straight chain alkyl group where is substituted with (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) cycloalkyl group. ] is superior this invention it reached to completion.

[0008] In General Formula (1) putting, As halogen atom, for example fluorine, chlorine, bromine or iodine atom to be listed, As (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group, for example methyl, ethyl, n-propyl, isobutyl, s-butyl, t-butyl etc to be listed, As (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkenyl group, for example allyl, 1-propenyl, ethenyl, 2-butenyl group etc to be listed, As (C<sub>2</sub> - C<sub>5</sub>) alkynyl group, for example ethynyl, propynyl, butynyl group etc to be listed, As (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkoxy group, for example methoxy, ethoxy, n-propoxy, isopropoxy, n-butoxy, isobutoxy, s-butoxy, tert-butoxy group etc to be listed, As (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkyl group, for example 1- or 2-chloroethyl, chloromethyl, dichloro methyl, bromomethyl, 1- or 2-bromoethyl, fluoromethyl, difluoromethyl, trifluoromethyl group etc to be listed, As (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkoxy group, for example 1- or 2-bromo ethoxy, 3-bromo - n-propoxy, 2,2,2 - or 1,1,1-trifluoro ethoxy, You can list trifluoromethoxy group, etc you can list for example acetyl and propanoyl group etc as (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) acyl group, you can list for example t-butyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 2,2-di methylpropyl and the 1,2,2-trimethyl butyl group etc as (C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>) branched alkyl group, you can list for example cyclopropyl, cyclobutyl, the cyclopentyl and cyclohexyl group etc as (C<sub>3</sub> - C<sub>6</sub>) cycloalkyl group, you can list for example methyl, the ethyl, propyl and butyl group etc as (C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub>) straight chain alkyl group.

[0009] In hydrazine derivative of this invention as for desirable ones, A shows hydrogen or methyl group in General Formula (1), R<sup>1</sup> shows hydrogen or (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group, R<sup>2</sup> shows hydrogen atom or halogen atom, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> the hydrogen atom, halogen atom and (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) alkoxy group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkyl group, (C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) haloalkoxy group, show cyano group or nitro group in



アノ基またはニトロ基を示し、 $R^6$  は水素原子またはシアノ基を示し、 $R^7$  は非置換の ( $C_4 - C_6$ ) 分枝アルキル基を示すヒドラジン誘導体である。

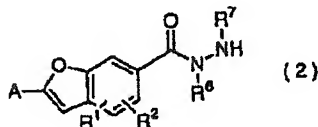
【0010】本発明のヒドラジン誘導体においてより好ましいものは、一般式 (1) において A は水素を示し、 $R^1$  は水素原子またはメチル基を示し、 $R^2$  は水素原子を示し、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、( $C_1 - C_2$ ) アルキル基、( $C_1 - C_2$ ) アルコキシ基、( $C_1 - C_2$ ) ハロアルキル基、( $C_1 - C_2$ ) ハロアルコキシ基、シアノ基またはニトロ基を示し、 $R^6$  は水素原子を示し、 $R^7$  は非置換の ( $C_4 - C_6$ ) 分枝アルキル基を示すヒドラジン誘導体である。

【0011】本発明のヒドラジン誘導体においてより好ましい特定のものは、N-ベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジンおよびN-7-メチルベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジンから選ばれるヒドラジン誘導体である。

【0012】本発明の一般式 (1) の化合物は以下の方法で製造することができる。すなわち、一般式

【0013】

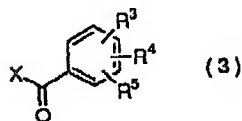
【化8】



【0014】(式中 A、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  は前記と同じ意味を有する) で示されるヒドラジド化合物と、一般式

【0015】

【化9】



【0016】(式中、X はハロゲン原子であり、 $R^3 \sim R^5$  は前記と同じ意味を有する) で表わされるベンゾイルハライドとを、溶媒および塩基の存在下で反応させることにより、一般式 (1) の化合物を得ることができる。

respective independence,  $R^6$  shows the hydrogen atom or cyano group,  $R^7$  is hydrazine derivative which shows unsubstituted ( $C_4 - C_6$ ) branched alkyl group.

[0010] In hydrazine derivative of this invention as for more desirable ones, A shows hydrogen in General Formula (1),  $R^1$  shows hydrogen atom or methyl group, the  $R^2$  shows hydrogen atom,  $R^3$  and  $R^4$  and  $R^5$  hydrogen atom, halogen atom and ( $C_1 - C_2$ ) alkyl group, ( $C_1 - C_2$ ) alkoxy group, ( $C_1 - C_2$ ) haloalkyl group, ( $C_1 - C_2$ ) haloalkoxy group, show the cyano group or nitro group in respective independence,  $R^6$  shows hydrogen atom, the  $R^7$  is hydrazine derivative which shows unsubstituted ( $C_4 - C_6$ ) branched alkyl group.

[0011] More desirable specific ones are hydrazine derivative which is chosen from the N-benzofuran-6-carbo-N'-t-butyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine and N-7-methyl benzofuran-6-carbo-N'-t-butyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine in hydrazine derivative of this invention.

[0012] It can produce compound of General Formula (1) of this invention with method below. namely, General Formula

[0013]

[Chemical Formula 8]

[0014] Are shown with (A in Formula,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^6$  and  $R^7$  have same meaning as description above.) hydrazide compound and General Formula which

[0015]

[Chemical Formula 9]

[0016] Compound of General Formula (1) can be acquired benzoyl halide which is displayed with (In Formula, X is halogen atom,  $R^3$  to  $R^5$  has same meaning as description above.), with solvent and reacting under existing of base.



【0017】反応には一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物とを任意の割合で使うことができるが、好ましくは等モル比かほぼ等モル比で使用する。溶媒としては反応に対して不活性な溶媒を用いることができる。たとえば、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系化合物、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系化合物、ジクロロメタン、クロロホルム、クロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系化合物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系化合物、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル系化合物などが挙げられる。また、これらの混合溶媒およびこれらと水との混合溶媒も用いることができる。塩基としては例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウムなどの無機塩基、トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基を使用することができる。トリエチルアミン、ピリジンなどの有機塩基を用いた場合は大過剰に用いて溶媒として使用することもできる。塩基の量は化学量論量もしくは過剰に用いることができるが、好ましくは化学量論量かそれより1.0~5.0倍過剰な量を用いる。反応は、-20℃から溶媒の沸点までの温度範囲で行うことができるが好ましくは-5℃~50℃の範囲である。4-ジメチルアミノピリジンなどの触媒を反応系中に添加することもできる。

【0018】一般式(1)の化合物において $R^6$ が前記定義のうち水素原子以外のものである化合物は、 $R^6$ が水素原子である場合の一般式(1)の化合物を、アルカリ金属水素化物(水素化ナトリウム等)のような塩基の存在下、不活性溶媒たとえばテトラヒドロフラン、ジオキサン、エーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等中で、式 $X-R^6$ (Xはハロゲン原子を示し、 $R^6$ は前記のものを示す)で表わされる相応するハロゲン化物、例えばシアノゲンブロマイド、ハロゲンメチルチオハライド、アリルブロマイド等と、好ましくは-10~50℃で反応させることにより得ることもできる。

【0019】一般式(1)の化合物を製造するために用いられる一般式(2)の化合物は、一般式(6)で表わされるヒドラジンと、対応する一般式(4)で表わされるベンゾイルハライドとを反応させることにより得ることができる。該反応を下記に図示する。

【0020】

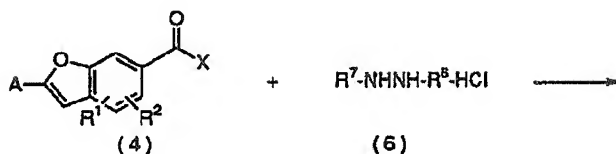
[0017] Is possible fact that you use with compound of General Formula (2) and the compound of general formula (3) at ratio of option to reaction, but preferably equimolar ratio almost you use with equimolar ratio. As solvent inert solvent can be used vis-a-vis reaction. You can list for example hexane, heptane or other aliphatic hydrocarbon compound, benzene, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbon-based compound, the dichloromethane, chloroform, chlorobenzene or other halogenated hydrocarbon compound, diethyl ether, tetrahydrofuran or other ether compound, acetonitrile and the propionitrile or other nitrile compound etc. In addition, these mixed solvent and these and also mixed solvent of water can use, for example potassium hydroxide, sodium hydroxide, potassium carbonate or other inorganic base, triethylamine and pyridine or other organic base can be used as base. When triethylamine and pyridine or other organic base are used, using for large excess, it can also use as solvent. You can use quantity of base for chemically stoichiometric amount or excess, but the preferably chemically stoichiometric amount 1.0 to 5.0 time excessive quantity is used from that. From -20 °C to do with temperature range to boiling point of solvent it is possible reaction, but it is a range of preferably -5 °C to 50 °C. It is possible also to add 4-di methylamino pyridine or other catalyst in reaction system.

[0018]  $R^6$  is anything other than inside hydrogen atom of aforementioned definition in compound of General Formula (1) as for compound where, It can also obtain halide and for example cyano gene bromide which underexisting of base like alkali metal hydride (Such as sodium hydride), among them such as inert solvent for example tetrahydrofuran, dioxane, ether, N,N-dimethylformamide and dimethyl sulfoxide, are displayed compound of General Formula (1) when  $R^6$  is hydrogen atom, with type  $X-R^6$  (X shows halogen atom,  $R^6$  shows aforementioned ones.) and fit, halogenomethyl thio halide and allyl bromide etc and, by reacting with preferably -10 to 50 °C.

[0019] It can acquire compound of General Formula (2) which is used in order to producing compound of General Formula (1), with benzoyl halide which is displayed with general formula (4) which corresponds with hydrazine which is displayed with general formula (6), by reacting. said reaction is illustrated on description below.

[0020]

## 【化10】



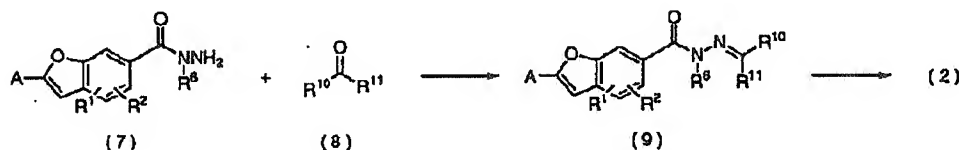
【0021】(式中、Xはハロゲン原子であり、A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>は前記と同じ意味を表わす。)

該反応の条件、例えば溶媒、反応温度などは一般式(2)と一般式(3)の化合物との反応に用いられる条件と同じである。

【0022】また、一般式(2)の化合物は、下記反応式に従って、一般式(7)の化合物を一般式(8)のケトンまたはアルデヒドと反応させ、得られた中間生成物(9)を不活性溶媒中還元剤と反応させることによっても得ることができる。一般式(7)と(8)の化合物の反応は、アルコール系化合物(メタノール、エタノール等)、炭化水素系化合物(トルエン、ベンゼン等)、エーテル系化合物(テトラヒドロフラン等)などの溶媒中で場合により酢酸やトリフルオロ酢酸のような有機酸の存在下で行う。また、化合物(9)の還元は、シアノ水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、水素化リチウムアルミニウム等の還元剤を用いて、場合により酢酸、トリフルオロ酢酸等の触媒を存在させて、アルコール、エーテル等の不活性溶媒中で実施する。|

## 【0023】

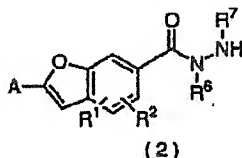
## 【化11】



【0024】(式中、A、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>6</sup>は前記と同じ意味を表わし、R<sup>10</sup>は水素原子またはアルキル基を表わし、R<sup>11</sup>はアルキル基を表わす。ただしR<sup>10</sup>とR<sup>11</sup>の炭素原子の総数は2~9である。)|

また、一般式(1)で表わされる化合物は、一般式(4)で表わされるベンゾイルハライドと、下記一般式(5)で表わされるヒドラジドとを反応させることによって得ることができる。該反応を下記に図示する。

## [Chemical Formula 10]



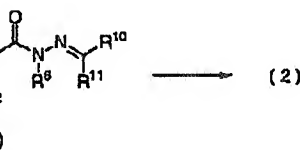
[0021] (In Formula, X is halogen atom, A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, the R<sup>6</sup> and R<sup>7</sup> display same meaning as description above. )

Condition of said reaction, as for for example solvent and reaction temperature etc it is the same as condition which is used for reaction with General Formula (2) and compound of general formula (3).

[0022] In addition, compound of General Formula (2), following to below-mentioned reaction scheme, by reacting with reductant in inert solvent can acquire intermediate product (9) which reacting with ketone or aldehyde of General Formula (8), acquires compound of general formula (7). It reacts compound of general formula (7) and (8), alcohol compound (Such as methanol and ethanol), hydrocarbon compound (Such as toluene and benzene), in ether compound (Such as tetrahydrofuran) or other solvent under existing of organic acid like acetic acid and trifluoroacetic acid with when. In addition, reduction of compound (9), existing, executes acetic acid and the trifluoroacetic acid or other catalyst in alcohol and ether or other inert solvent making use of sodium cyanoborohydride, the sodium borohydride and lithium aluminum hydride or other reductant, with in case.

## [0023]

## [Chemical Formula 11]

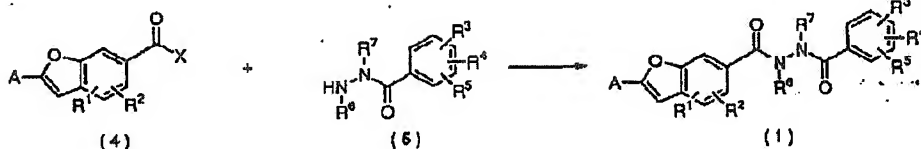


[0024] (In Formula, A, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>6</sup> display the same meaning as description above, R<sup>10</sup> displays hydrogen atom or alkyl group, the R<sup>11</sup> displays alkyl group. However total number of carbon atom of R<sup>10</sup> and R<sup>11</sup> is 2 to 9. )

In addition, by reacting it can acquire compound which is displayed with General Formula (1), with benzoyl halide which is displayed with general formula (4) and the hydrazide which is displayed with below-mentioned general formula (5). said

[0025]

[Chemical Formula 12]



[0026] (式中、A、R<sup>1</sup> ~ R<sup>7</sup> およびXは前記と同じ意味を表わす。)

該反応の条件、例えば溶媒、反応温度等は一般式(2)の化合物と一般式(3)の化合物との反応に用いられる条件と同じである。

[0027] 一般式(1)の化合物あるいは一般式(2)の化合物の製造時における反応混合物は充分な時間搅拌され、通常の後処理、例えば抽出、水洗、乾燥、溶媒留去等の過程により目的物が回収される。簡単な溶媒洗いをするだけで充分な場合が多いが必要があれば再結晶あるいはカラムクロマトグラフィーにより精製を行うことができる。

[0028] なお、一般式(1)で表わされる化合物の原料である一般式(4)で表わされる化合物は、一般式(4)の6一位が-COX基の代りに例えば臭素原子である化合物をCA114:P6501(EP355,827)またはCA:P94316(USP5,169,860)の方法に準じて製造し、次いで例えばCA94:P174860(USP4,238,487)の方法に準じてグリニャール反応を行なわせることによって製造することができる。

[0029] 本発明の一般式(1)の化合物を使用する場合、使用目的に応じてそのまままたは効果を助長あるいは安定にするために農薬補助剤を混用して、農薬製造分野において一般に行われている方法により、粉剤、細粒剤、粒剤、水和剤、顆粒水和剤、水田用投げ込み剤(水中或は水面拡散型の塊状剤またはパック剤)、フロアブル剤、乳剤、マイクロカプセル剤、油剤、エアゾール、加熱くん蒸剤(蚊取線香、電気蚊取など)、フォグgingなどの煙霧剤、非加熱くん蒸剤、毒餌等の任意の製剤形態の組成物にして使用できる。

reaction is illustrated on description below.

[0025]

[Chemical Formula 12]

[0026] (In Formula, A, R<sup>1</sup> to R<sup>7</sup> and X display same meaning as description above.)

Condition of said reaction, as for for example solvent and reaction temperature etc it is the same as condition which is used for reaction with compound of the General Formula (2) and compound of general formula (3).

[0027] Reaction mixture at time of production of compound of compound or the General Formula (2) of General Formula (1) is agitated satisfactory time, object compound recovers by the conventional post-treatment, for example extraction, water wash, drying and solvent removal or other process. You just wash simple solvent in satisfactory case it is many, if but there is a necessity, it is possible to refine with recrystallization or column chromatography.

[0028] Furthermore, compound which is displayed with general formula (4) which is a starting material of compound which is displayed with General Formula (1) can produce the compound where 6-rank of general formula (4) is for example bromine atom in place of -COX group according to method of CA114:P6501(EP355,827) or CA:P94316(United States Patent 5,169,860), can produce the Grignard reaction like by doing next according to method of for example CA94:P174860(United States Patent 4,238,487).

[0029] Compound of General Formula (1) of this invention is used when, That way according to use objective or effect in order to make assist stability pesticide adjuvant blend doing, You can use in composition of formulation type of fogging or other fumigant, no heating fumigation agent and the poison bait or other option with method which is done generally in pesticide manufacturing field, powder, the fine granule, granule, wettable powder, granule wettable powder and rice paddy throwing agent (bulk agent or pack of underwater or water layer scattering type), flowable, emulsion, microcapsule, oil, aerosol and the heating fumigation agent (Such as mosquito-repellant incense and electric mosquito trap).

【0030】これらの種々の製剤は実際の使用に際しては、直接そのまま使用するか、または水で所望の濃度に希釈して使用することができる。

【0031】ここに言う農業補助剤としては担体（希釈剤）及びその他の補助剤、例えば展着剤、乳化剤、湿展剤、分散剤、固着剤、崩壊剤等を挙げることができる。液体担体としては、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系化合物、ブタノール、オクタノール、グリコールなどのアルコール系化合物、アセトン等のケトン系化合物、ジメチルホルムアミドなどのアミド系化合物、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系化合物、磷酸トリキシレニル等の磷酸エステル系化合物、フタル酸ジイソプロピル等のフタル酸エステル系化合物、アジピン酸ジオクチル等のアジピン酸エステル系化合物、メチルナフタレン、シクロヘキサノン、動植物油、脂肪酸、脂肪酸エステルなどまたは灯油、軽油等の石油分留物や水などが挙げられる。

【0032】固体担体としてはクレイ、カオリン、タルク、珪藻土、シリカ、炭酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、長石、石英、アルミナ、鋸屑等が挙げられる。

【0033】また乳化剤または分散剤としては通常界面活性剤が使用され、例えば高級アルコール硫酸ナトリウム、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ラウリルベタインなどの陰イオン系界面活性剤、陽イオン系界面活性剤、両イオン系界面活性剤および非イオン系界面活性剤が挙げられる。

【0034】また、展着剤としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテルなどが挙げられ、湿展剤としてはポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルジアルキルスルホサクシネート等が挙げられ、崩壊剤としてはリグニンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム等が挙げられる。

【0035】さらにこれら本発明化合物は2種類以上の配合使用によって、より優れた殺虫力を発現させることも可能であり、また他の生理活性物質、例えばアレスリン、フタルスリン、パーメスリン、デルタメスリン、フェンバレート、シクロプロトリンなどのピレスロイド及び各種異性体、除虫菊エキス、DDVP（ジクロロボス）、フェニトロチオン、ダイアジノン、テメホス等の有機リン系殺虫剤、NAC（カルバリル）、PHC（プロボキシル）、BPMC（フェノブカルブ）、ピリミカルブ、カルボスルファンなどのカーバメート系殺虫剤、その他の殺虫剤、殺ダニ剤、あるいは殺菌剤、殺線虫剤、除草剤、植物成長調節剤、肥料、BT剤、昆虫ホルモン剤その他の農薬などと混合することによりさらに効力の優れた多目的組成物を作ることでもでき、また相乗効果も期待できる。

[0030] As for these various formulation you can use directly that way at time of actual use, with water can dilute in desired density and can use.

[0031] Support (diluent) and other auxiliary agent, for example spreader, emulsifier, wet spreading agent, the dispersant, fixative and disintegrating agent etc can be listed as pesticide adjuvant which is said here. As liquid carrier, toluene, xylene or other aromatic hydrocarbon-based compound, butanol, octanol, glycol or other alcohol compound, the acetone or other ketone compound, dimethylformamide or other amide type compound and dimethyl sulfoxide or other sulfoxide compound, phosphoric acid trixylenyl or other phosphate ester compound, diisopropyl phthalate or other phthalic acid ester type compound, the dioctyl adipate or other adipic acid ester type compound, methyl naphthalene, cyclohexanone, animal or vegetable oil, aliphatic acid and fatty acid ester etc or you can list illuminating oil, gas oil or other petroleum fractional distillate and water etc.

[0032] You can list clay, kaolin, talc, diatomaceous earth, silica, the calcium carbonate, montmorillonite, bentonite, feldspar, quartz, alumina and the sawdust etc as solid carrier.

[0033] In addition as emulsifier or dispersant surfactant is used usually, can list for example higher alcohol sodium sulfate, stearyl trimethyl ammonium chloride, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, lauryl betaine or other anionic surfactant, cationic surfactant, both ion surfactant and nonionic surfactant.

[0034] In addition, you can list polyoxyethylene nonyl phenyl ether and polyoxyethylene lauryl ether etc as spreading agent, you can list polyoxyethylene nonyl phenyl ether dialkyl sulfosuccinate etc as wet spreading agent, you can list sodium lignin sulfonate and the sodium lauryl sulfate etc as disintegrating agent.

[0035] Furthermore as for these the compound of this invention in combination use of 2 kinds or more depending, Also being possible to reveal insecticidal strength which is superior to be, In addition other physiologically active substance, for example allethrin, phthalothrin, permethrin, deltamethrin, fenvalerate, cycloprothrin or other pyrethroid and various isomer, Furthermore it is possible also pyrethrum extract, DDVP (dichlorvos), fenitrothion, the diazinon, temephos or other organophosphorus type insecticide, NAC (carbaryl), PHC (propoxur), BPMC (fenobucarb), pirimor, the carbosulfan or other carbamate type insecticide and other insecticide, by mixing with acaricide or microbicide, the nematicide, herbicide, plant growth regulator, fertilizer, BT agent and insect hormone other pesticide etc, in addition can expect also synergistic effect to make multipurpose composition where effectiveness is superior.

【0036】さらに、例えばピペロニルブトキサイド、サルホキサイド、サフロキサン、NIA-16824 (O-s-butyl-O-propargyl phenyl phosphite)、DEF(S,S,S-tributyl phosphotri thioate)などのピレスリン用共力剤として知られているものを加えることにより、この効果を高めることもできる。

【0037】また、本発明化合物は光、熱、酸化等に安定性が高いが、必要に応じ酸化防止剤あるいは、紫外線吸収剤、例えばBHT、BHAのようなフェノール系化合物、 $\alpha$ -ナフチルアミンなどのアリールアミン系化合物あるいはベンゾフェノン系化合物を安定剤として適宜加えることによって、より効果の安定した組成物を得ることができる。

【0038】本発明組成物中における有効成分含有量は製剤形態、施用方法その他の条件により異なり、場合によっては有効成分化合物のみでよいが通常は0.02~95% (重量) 好ましくは0.05~80% (重量) の範囲である。

【0039】本発明の組成物の使用量は剤形、施用する方法、時期、その他の条件によって変わるが、農園芸用剤、森林妨害虫用剤及び牧野害虫用剤は通常10アール当り有効成分量で0.5~300g、好ましくは2~200gが使用され、衛生妨害虫用剤は通常1m<sup>2</sup> 当り有効成分量で1~200mg、好ましくは1~100mgが使用される。たとえば粉剤は10アール当り有効成分量で1~120g、粒剤は有効成分量で5~300g、また乳剤、水和剤、フロアブル剤、顆粒水和剤、EW (emulsion in water) 剤は有効成分量で0.5~100gの範囲である。しかしながら特別な場合には、これらの範囲を越えることが、また下回る事が可能であり、また時には必要ですらある。

【0040】また、寄生虫の防除のために本発明の一般式(1)の化合物を使用する場合、体重につき0.1~200mg/kgに相当する投与量で用いることができる。与えられた状態に対する正確な投与量は、日常的に決定することができ、種々の因子、例えば用いられる物質、寄生虫の種類、用いられる配合及び寄生虫にかかったヒトあるいは動物の状態に依存する。

【0041】本発明の殺虫組成物の適用できる具体的な害虫名を挙げる。

【0042】半翅目 (Hemiptera) から例えばツマグロヨコバイ (Nephotettix cincticeps)、セジロウンカ (Sogatella furcifera)、トビイロウンカ (Nilaparvata lu)

[0036] Furthermore, it is possible also to raise this effect, for example piperonyl butoxide, the sulfoxide, sufroxane and NIA-16824 (O-s-butyl-O-propargyl phenyl phosphate), as synergistic agent for DEF(S,S,S-tributyl phosphotri thioate) or other pyrethrin by adding those which are informed.

[0037] In addition, from composition which effect stabilizes can be acquired by adding with phenol type compound, -naphthyl amine or other aryl amine type compound or benzophenone type compound like antioxidant ultraviolet absorber, for example BHT and BHA as for the compound of this invention stability is high but, according to need to light, heat and oxidation etc as the stabilizer.

[0038] Active ingredient content in this invention composition differs depending upon formulation type and the application method other condition, only active ingredient compound may be depending upon in case but it is a range of 0.02 to 95 % (weight) preferably 0.05 to 80 % (weight) usually.

[0039] As for usage of composition of this invention formulation and application method of doing. It changes depending upon time and other condition, but the horticultural agent, agent for forest bogging insect and agent for pasture pest the 0.5 to 300g and preferably 2 to 200g are usually used with per 10 ares amount of active ingredient, agent for the hygiene bogging insect 1 to 200 mg and preferably 1 to 100 mg is usually used with 1 per m<sup>2</sup> amount of active ingredient. As for example powder with per 10 ares amount of active ingredient as for 1 to 120g and granule with the amount of active ingredient 5 to 300g, in addition as for emulsion, wettable, the flowable, granule wettable and EW (emulsion in water) agent it is a range of 0.5 to 100g with the amount of active ingredient. But when it is special, to exceed these ranges, in addition being less than it is possible, in addition is necessary at time and others it is.

[0040] In addition, when compound of General Formula (1) of this invention is used for preventing parasite, you can use with dose which is suitable to the 0.1 to 200 mg/kg concerning body weight. As for correct dose for state which is given, it is possible, to decide daily, various factor and for example types of substance and the parasite which are used, it depends on state of human or the animal which depended on combination and parasite which are used.

[0041] Exemplary insect pest name which can apply insecticidal composition of this invention is listed.

[0042] From Hemiptera (Hemiptera) for example Nephotettix cincticeps (Uhler) (green rice leafhopper) (Nephotettix cincticeps), Sogatella furcifera (Horvath) (whitebacked rice planthopper) (Sogatella furcifera), Nilaparvata lugens (Stal)



gens)、ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、ホソヘリカメムシ (*Riptortus clavatus*)、ミナミアオカメムシ (*Nezara viridula*)、ナシグンバイ (*Stephanitis nashi*)、オンシツコナジラミ (*Trialeurodes vaporariorum*)、ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*)、モモアカアブラムシ (*Myzus persicae*) またはヤノカネカイガラムシ (*Unaspis yanonensis*)、鱗翅目 (*Lepidoptera*) から例えばキンモンホソガ (*Phyllonorycter ringoneella*)、コナガ (*Plutella xylostella*)、ワタミガ (*Promalactis inonisea*)、コカクモンハマキ (*Adoxophyes orana*)、マメシンクイガ (*Leguminivora glycinivorella*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocis medinalis*)、ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、アワノメイガ (*Ostrinia furnacalis*)、ヨトウガ (*Mamestra brassicae*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、イネツトムシ (*Parnara guttata*)、モンシロチョウ (*Pieris rapae crucivora*)、ヘリオチスガ (*Heliothis* spp.)、ヤガ (*Agrotis* spp.) または *Helicoverpa* spp.、鞘翅目 (*Coleoptera*) から例えばドウガネブイブイ (*Anomala cuprea*)、マメコガネ (*Popillia japonica*)、イネゾウムシ (*Echinocnemus squameus*)、イネミズゾウムシ (*Lissorhoptrus oryzophilus*)、イネドロオシムシ (*Oulema oryzae*)、ヒメマルカツオブシムシ (*Anthrenus verbasci*)、コクヌスト (*Tenebroides mauritanicus*)、コクゾウムシ (*Sitophilus zeamais*)、ニジウヤホシテントウ (*Henosepilachna vigintioctopunctata*)、アズキゾウムシ (*Callosobruchus chinensis*)、マツノマダラカミキリ (*Monochamus alternatus*)、ウリハムシ (*Aulacophora femoralis*)、レプチノタルサ・テセムリネアタ (*Leptinotarsa decemlineata*)、フェドン・コクレアリアエ (*Phaedon cochlearias*) またはジアブロチカ (*Diabrotica* spp.)、膜翅目 (*Hymenoptera*) として例えばカブラハバチ (*Athalia rosae japonensis*) またはルリチュウレンジハバチ (*Arge similis*)、双翅目 (*Diptera*) として例えばネツタイエカ (*Culex pipiens fatigans*)、ネツタイシマカ (*Aedes aegypti*)、ダイズサヤタマバエ (*Asphondylia* spp.)、タネバエ (*Hylemya platura*)、イエバエ (*Musca domestica vicina*)、ウリミバエ

(brown rice planthopper) (*Nilaparvata lugens*), *Laodelphax striatellus* (Fallen) (small brown planthopper) (*Laodelphax striatellus*), *Riptortus clavatus* [Thunberg] (bean bug) (*Riptortus clavatus*), *Nezara viridula* [Linnaeus] (southern green stink bug) (*Nezara viridula*), *Stephanitis nashi* Esaki et Takeya (pear lace bug) (*Stephanitis nashi*), *Trialeurodes vaporariorum* (Westwood) (greenhouse whitefly) (*Trialeurodes vaporariorum*), *Aphis gossypii* Glover (cotton aphid) (*Aphis gossypii*), *Myzus persicae* (Sulzer) (green peach aphid) (*Myzus persicae*) or *Unaspis yanonensis* (arrowhead scale) (*Unaspis yanonensis*), From *Lepidoptera* (*Lepidoptera*) for example *Phyllonorycter ringoniella* (Matsumura) (apple leafminer) (*Phyllonorycter ringoneella*), *Plutella xylostella* (Linnaeus) (diamondback moth, cabbage moth) (*Plutella xylostella*), *Promalactis inonisea* (*Promalactis inonisea*), *Adoxophyes orana* (*Adoxophyes orana*), *Leguminivora glycinivorella* [Matsumura] (soybean pod borer) (*Leguminivora glycinivorella*), *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenee) (rice leafroller) (*Cnaphalocrocis medinalis*), *Chilo suppressalis* (Walker) (Asiatic rice borer) (*Chilo suppressalis*), *Ostrinia furnacalis* [Guenee] (oriental corn borer) (*Ostrinia furnacalis*), *Mamestra brassicae* (Linnaeus) (cabbage armyworm) (*Mamestra brassicae*), *Pseudaletia separata* [Walker] (armyworm) (*Pseudaletia separata*), *Spodoptera litura* (Fabricius) (tobacco cutworm) (*Spodoptera litura*), *Parnara guttata* (rice skipper) (*Parnara guttata* (rice skipper)), *Pieris rapae crucivora* Boisduval (common white, common cabbage worm) (*Pieris rapae crucivora*), *Heliothis* moth (*Heliothis* spp.), *Agrotis* sp. (*Agrotis* spp.) or *Helicoverpa* spp., From *Coleoptera* (*Coleoptera*) for example *Anomala cuprea* Hope (cupreous chafer) (*Anomala cuprea*), *Popillia japonica* Newmann (*Popillia japonica*), *Echinocnemus squameus* (Billberg) (rice curculio) (*Echinocnemus squameus*), *Lissorhoptrus oryzophilus* Kuschel (rice water weevil) (*Lissorhoptrus oryzophilus*), *Oulema oryzae* (Kuwayama) (rice leaf beetle) (*Oulema oryzae*), *Anthrenus verbasci* [Linnaeus] (varied carpet beetle) (*Anthrenus verbasci*), *Tenebroides mauritanicus* (Linnaeus) (bread beetle) (*Tenebroides mauritanicus*), *Sitophilus zeamais* (maize weevil) (*Sitophilus zeamais*), *Epilachna vigintioctopunctata* (Fabricius) (twenty-eight-spotted ladybird) (*Henosepilachna vigintioctopunctata*), *Callosobruchus chinensis* (Linnaeus) (adzuki bean weevil) (*Callosobruchus chinensis*), *Monochamus alternatus* Hope (Japanese pine sawyer) (*Monochamus alternatus*), *Aulacophora femoralis* (Motschulsky) (cucurbit leaf beetle) (*Aulacophora femoralis*), *Leptinotarsa decemlineata* (Linnaeus) (*Leptinotarsa decemlineata*), *Phaedon cochleariae* (mustard beetle) (*Phaedon cochleariae* (mustard beetle)) or *Diabrotica* (*Diabrotica* spp.), As *Hymenoptera* (*Hymenoptera*) for example *Athalia rosae ruficornis* Jakovlev (cabbage sawfly) (*Athalia rosae japonensis*) or *Arge similis* [Vollenhoven] (*azalea argid* sawfly) (*Tenthredinidae* (*Arge similis*)), As *Diptera* (*Diptera*) for example *Culex pipiens fatigans*

(*Dacus cucurcitae*)、イネハモグリバエ (*Agromyza oryzae*) またはキンバエ (*Lucilia spp.*)、隠翅目 (*Aphaniptera*) として例えばヒトノミ (*Pulex irritans*)、ケオプスネズノミ (*Xenopsylla cheopis*) またはイヌノミ (*Ctenocephalides canis*)、総翅目 (*Thysanoptera*) として例えばチャノキイロアザミウマ (*Scirtothrips dorsalis*)、ネギアザミウマ (*Thrips tabaci*)、ミナミキイロアザミウマ (*Thrips palmi*) またはイネアザミウマ (*Baliothrips bifformis*)、シラム目 (*Anoplura*) として例えばコロモジラミ (*Pediculus humanus corporis*) またはケジラミ (*Phthirus pubis*)、チャタテムシ目 (*Psocoptera*) として例えばコチャタテ (*Trogium pulsatorium*) またはヒラタチャタテ (*Liposcelis bostrychophilus*)、直翅目 (*Orthoptera*) として例えばケラ (*Gryllotalpa africana*)、トノサマバッタ (*Locusta migratoria*)、コバネイナゴ (*Oxya yezoensis*)、チャバネゴキブリ (*Blattella germanica*) またはクロゴキブリ (*Periplaneta fuliginosa*)。

【0043】また、本発明の殺虫組成物が適用できるヒトを苦しめる最も重要な寄生虫およびそれによる病気を次に要約するが、これらに限定されるものではない。

【0044】

病 名	生
Bilharziosis または a mansonii	Schistosoma
Schistosomiasis	S. Japonicum
o b i u m	S. Haemat
	(住血吸虫、吸虫)
Ancyclostomiasis	Necator americanus、

(Wiedemann-House mosquito) (*Culex pipiens faiga ns*), As *Aedes aegypti* (*Aedes aegypti*), *Asphondylia sp.* (soybean pod gall midge) (*Asphondylia sp.*), *Hylemyia platura* (*Hylemyia platura*), *Muscidae* (house flies) (*Musca domestica vicina*), *Dacus* (*Zeugodacus*) *cucurbitae* Coquillett (melon fly) (*Dacus cucurcitae*), *Agromyza oryzae* (Munakata) (rice leafminer) (*Agromyza oryzae*) or the *Lucilia* (*Lucilia spp.*) and *Siphonaptera* (*Aphaniptera*) for example *Pulex irritans* (human flea) (*Pulex irritans*), as oス *Juniperus rigida* Sieb. et Zucc. flea (*Xenopsylla cheopis* (Oriental rat flea)) or *Ctenocephalides canis* (*Ctenocephalides canis*) and *Thysanoptera* (*Thysanoptera*) as for example *Scirtothrips dorsalis* Hood (yellow tea thrips) (*Scirtothrips dorsalis*), *Thrips tabaci* Lindeman (onion thrips) (*Thrips tabaci*), *Thrips palmi* Karny (*Thrips palmi*) or *Stenchaetothrips bifformis* [Bagnall] (rice thrips) (*Baliothrips bifformis*) and the *Anoplura* (*Anoplura*) as for example *Trogium pulsatorium* [Linnaeus] (larger pale booklouse) (*Trogium pulsatorium*) or *Liposcelis bostrychophilus* Badonnel (*Liposcelis bostrychophilus*) and *Orthoptera* (*Orthoptera*) as for example *Pediculus humanus corporis* (body lice) (*Pediculus humanus corporis*) or the *Phthirus pubis* (*Phthirus pubis*) and *Psocoptera* (booklice) (*Psocoptera*) for example *Gryllotalpa sp.* (mole cricket) (*Gryllotalpa africana*), *Locusta migratoria* [Linnaeus] (Asiatic locust) (*Locusta migratoria*), *Oxya yezoensis* Shiraki (rice grasshopper) (*Oxya yezoensis*), *Blattella germanica* [Linnaeus] (German cockroach) (*Blattella germanica*) or the *Periplaneta fuliginosa* [Serville] (smokybrown cockroach) (*Periplaneta fuliginosa*).

【0043】 In addition, human which can apply insecticidal composition of this invention is tormented, most important parasite and disease due to that are summarized next, but it is not something which is limited in these.

【0044】

Illness name	organism
Bilharziosis or	Schistosoma mansoni
Schistosomiasis	S. Japonicum
	S. Haematobium
	(Residence blood sucking/absorbing insect and sucking/absorbing insect)
Ancyclostomiasis	Necator americanus,



toma duode-	Ancylos	An cyclostoma duo de -
	nale	Nale
	(鉤虫、線虫)	(Hook insect, nematode)
Ascariasis umbricoid-	Ascaris l	Ascariasis Ascaris lumbricoid -
	es (回虫	Es (Ascaridae and nematode)
、線虫)		
Filariasisまたは bancroft-	Wuchereria	Filariasis or Wuchereria bancroft -
elephantiasis	ti	Elephantiasis ti
	Brugia m	Brugia malayi
alayi	(線虫)	(nematode)
Onchocerciasisまたは a volvul-	Onchocerca	Onchocerciasis or Onchocerca volvul -
river blindness	us (線虫)	River blindness us (nematode)
Loiasis	Loa loa	Loiasis Loa loa
	(眼糸状虫、線虫	(Eye Filarioidea, nematode)

【0045】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらのみに限定されるものではない。

## 【0046】製造例1

エチル 7-メチルベンゾフラン-6-カルボキシレート  
の製造: エチル 3-(2,2-ジエトキシエトキシ)-2-  
メチルベンゾエート 7.1gを塩化メチレン 100ml  
に溶解し0℃にて四塩化スズ(1M、塩化メチレン溶液) 4  
8mlを滴下した。同温にて15分間攪拌した後、水中に注  
ぎ塩化メチレンにて抽出を行い、飽和NaHCO<sub>3</sub>水溶液お  
よび飽和食塩水にて洗浄を行った。さらに無水硫酸マグネシ  
ウムにて乾燥した後、減圧下溶媒留去を行い、得られる残留  
物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーに付し、n-ヘキ  
サン-酢酸エチル(95:5, v/v) 流分より目的とする  
エチル 7-メチルベンゾフラン-6-カルボキシレート  
1g(20%)を得た。

[0045]

[Working Example(s)] Listing Working Example below, you explain this invention, but this invention is not something which is limited in only these.

## [0046] Production Example 1

Production: ethyl 3-(2,2-diethoxyethoxy)-2-methyl benz  
oate 7.1g of ethyl 7-methyl benzofuran-6-carboxylate  
was melted in methylene chloride 100 ml and then  
tetrachloride (1M and methylene chloride solution) 48 ml was  
dripped with 0 °C. 15 min after agitating, you poured to  
underwater with same temperature and extracted with  
methylene chloride, washed with saturated NaHCO<sub>3</sub> aqueous  
solution and saturated saline. Furthermore after drying with  
anhydrous magnesium sulfate, it did solvent removal under the  
vacuum, residue which is acquired, on silica gel column  
chromatography, ethyl 7-methyl benzofuran-6-  
carboxylate 1g(20%) which is made object from n-hexane -  
ethyl acetate (95:5, v/v) fraction attached it acquired.

【0047】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1.41 (3H, t, J=7.3 Hz), 2.81 (3H, s), 4.38 (2H, q, J=7.3 Hz), 6.77 (1H, d, J=2.2 Hz), 7.42 (1H, d, J=8.3 Hz), 7.72 (1H, d, J=2.2 Hz), 7.87 (1H, d, J=8.3 Hz)

## 製造例 2 |

ベンゾフラン-6-カルボキシリクアシッドの製造 : マグネシウム片 87mg に 6-ブロモベンゾフラン 700mg の無水 THF 溶液 10ml および触媒量のヨウ素を加えて Grignard 化合物を形成させ、さらに 30 分間加熱還流した。ついでこの混合物を室温にまで冷却した後ドライアイス中にゆっくりと加え、室温に戻した後 5% 塩酸水にて酸性とした。酢酸エチルにて抽出を行い、飽和食塩水にて洗浄を行った後無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧下溶媒留去を行い、得られる残留物をヘキサンにて洗浄を行うことにより目的とするベンゾフラン-6-カルボキシリクアシッド 220mg (38%) を得た。

【0048】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 6.86 (1H, d, J=1.8 Hz), 7.68 (1H, d, J=8.5 Hz), 7.80 (1H, d, J=1.8 Hz), 8.03 (1H, d, J=8.5 Hz), 8.29 (1H, s)

## 製造例 3 |

N-7-メチルベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジンの製造 :

(1) 7-メチルベンゾフラン-6-カルボキシリクアシッド 350mg および塩化チオニル 1ml をクロロホルム 10ml に加え 2 時間加熱還流した。過剰の塩化チオニルおよび溶媒を留去し、塩化メチレン 2ml に溶解した。N-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン 437mg をピリジン 6ml に溶解し、氷冷下先の 7-メチルベンゾフラン-6-カルボニルクロライドの塩化メチレン溶液を滴下した。2 時間攪拌した後、水中に注ぎ塩化メチレンにて抽出を行った。有機層を 5% 塩酸水および飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した。減圧下溶媒を留去した後、得られた結晶をジエチルエーテルにて洗浄し目的とする N-7-メチルベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン 200mg (収率 27%) を得た。

【0049】(2) 7-メチルベンゾフラン-6-カルボキシリクアシッド 410mg および塩化チオニル 0.34ml を塩化メチレン 5ml に加え 2 時間加熱還流した。過剰の塩化チオニルおよび溶媒を留去し、塩化メチレン 2ml

[0047] <sup>1</sup>H-nmr (CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 1.41(3H, t, J=7.3 Hz), 2.81(3H, s), 4.38(2H, q, J=7.3 Hz), 6.77(1H, d, J=2.2 Hz), 7.42(1H, d, J=8.3 Hz), 7.72(1H, d, J=2.2 Hz) and 7.87(1H, d, J=8.3 Hz)

## Production Example 2

Forming Grignar deuterated compound in production: magnesium one 87 mg of benzofuran - 6 - carboxylic acid including anhydrous THF solution 10 ml of 6 - bromo benzofuran 700 mg and iodine of catalyst amount, furthermore 30 min heating and refluxing it did. Next, after cooling this mixture to room temperature, it added slowly in the dry ice, after resetting to room temperature, it made acidity with 5 % hydrochloric acid. It extracted with ethyl acetate, after washing with saturated saline, it dried with anhydrous magnesium sulfate. solvent removal under vacuum was done, benzofuran - 6 - carboxylic acid 220 mg (38 %) which designates residue which is acquired as object by washing with the hexane was acquired.

[0048] <sup>1</sup>H-nmr (CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 6.86(1H, d, J=1.8 Hz), 7.68(1H, d, J=8.5 Hz), 7.80(1H, d, J=1.8 Hz), 8.03(1H, d, J=8.5 Hz) and 8.29(1H, s)

## Production Example 3

Production of N - 7 - methyl benzofuran - 6 - carbo - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine:

(1) 2 hours heating and refluxing it did 7 - methyl benzofuran - 6 - carboxylic acid 350 mg and thionyl chloride 1 ml in addition to chloroform 10 ml. It removed thionyl chloride and solvent of excess, melted in methylene chloride 2 ml. N - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine 437 mg was melted in pyridine 6 ml, methylene chloride solution of 7 - methyl benzofuran - 6 - carbonyl chloride ahead under ice cooling was dripped. 2 hours after agitating, you poured to underwater and extracted with the methylene chloride. You washed organic layer with 5 % hydrochloric acid, and saturated saline dried with the anhydrous magnesium sulfate. After removing solvent under vacuum, crystal which is acquired was washed with diethyl ether and N - 7 - methyl benzofuran - 6 - carbo - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine 200 mg (yield 27 %) which is made object was acquired.

[0049] (2) 2 hours heating and refluxing it did 7 - methyl benzofuran - 6 - carboxylic acid 410 mg and thionyl chloride 0.34 ml in addition to methylene chloride 5 ml. It removed thionyl chloride and solvent of excess, melted in methylene chloride 2

に溶解した。tert-ブチルヒドラジン塩酸塩 1.45 gを塩化メチレン 10 mlと10%水酸化ナトリウム水溶液 6.5 mlの混合溶液に加え、氷冷下先の7-メチルベンゾフラン-6-カルボニルクロライドの塩化メチレン溶液を滴下した。2時間攪拌した後、水中に注ぎ塩化メチレンにて抽出を行った。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した後減圧下溶媒の留去を行い、目的とするN-7-メチルベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチルヒドラジン 380 mg (66%)を得た。次にN-7-メチルベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチルヒドラジン 380 mgを塩化メチレンに溶解し、ピリジン 0.25 mlおよび触媒量の4-ジメチルアミノピリジンを加え、氷冷下3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド 285 mgを塩化メチレンに溶解して滴下した。室温にて2時間攪拌した後水中に注ぎ、塩化メチレンにて抽出を行った。有機層を5%塩酸水および飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥を行った。減圧下溶媒を留去した後、得られた結晶をヘキサンおよび酢酸エチルの混合溶液にて洗浄を行い、目的とするN-7-メチルベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3, 5-ジメチルベンゾイルヒドラジン 380 mg (収率65%)を得た。

【0050】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1.63 (9H, s), 2.27 (9H, s), 6.57 (1H, d, J=7.9 Hz), 6.71 (1H, d, J=2.0 Hz), 6.99 (1H, br s), 7.08 (2H, br s), 7.28 (1H, d, J=5.9 Hz), 7.66 (1H, d, J=2.0 Hz)

#### 製造例5

N-ベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3, 5-ジメチルベンゾイルヒドラジンの製造: ベンゾフラン-6-カルボキシリックアシッド 220 mgおよび塩化チオニル 0.2 mlを塩化メチレン 2 mlに加え2時間加熱還流した。過剰の塩化チオニルおよび溶媒を留去し、塩化メチレン1 mlに溶解した。tert-ブチルヒドラジン塩酸塩 850 mgを塩化メチレン 5 mlと10%水酸化ナトリウム水溶液 4 mlの混合溶液に加え、氷冷下先のベンゾフラン-6-カルボニルクロライドの塩化メチレン溶液を滴下した。2時間攪拌した後、水中に注ぎ塩化メチレンにて抽出を行った。有機層を飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥した後減圧下溶媒の留去を行い、目的とするN-ベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチルヒドラジン 220 mg (70%)を得た。次にN-ベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチルヒドラジン 220 mgを塩化メチレン 20 mlに溶解し、ピリジン 0.15 mlおよび触媒量の4-ジメチルアミノピリジンを加え、氷冷下3, 5-ジメチルベンゾイルクロライド 176 mgを滴下した。室温にて2時間攪拌した後水

ml. t-butyl hydrazine hydrochloride 1.45g in addition to mixed solution of methylene chloride 10 ml and 10 % sodium hydroxide water solution 6.5 ml, then methylene chloride solution of 7 - methyl benzofuran - 6 - carbonyl chloride ahead under ice cooling was dripped. 2 hours after agitating, you poured to underwater and extracted with the methylene chloride. You washed organic layer with saturated saline, after drying with anhydrous magnesium sulfate, you removed solvent under vacuum, you acquired N - 7 - methyl benzofuran - 6 - carbo - N' - t-butyl hydrazine 380 mg (66 %) which is made object. It melted N - 7 - methyl benzofuran - 6 - carbo - N' - t-butyl hydrazine 380 mg in methylene chloride next, melting under ice cooling 3,5-di methyl benzoyl chloride 285 mg in the methylene chloride including 4-di methylamino pyridine of pyridine 0.25 ml and catalyst amount, it dripped. 2 hours after agitating, you poured to underwater with room temperature, extracted with methylene chloride. You washed organic layer with 5 % hydrochloric acid, and saturated saline dried with the anhydrous magnesium sulfate. After removing solvent under vacuum, crystal which is acquired you washed with mixed solution of hexane and ethyl acetate, you acquired N - 7 - methyl benzofuran - 6 - carbo - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine 380 mg (yield 65 %) which is made object.

[0050] <sup>1</sup>H-nmr (CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 1.63(9H,s), 2.27(9H,s), 6.57(1H,d,J=7.9 Hz), 6.71(1H,d,J=2.0 Hz), 6.99(1H,br s), 7.08(2H,br s), 7.28(1H,d,J=5.9 Hz) and 7.66(1H,d,J=2.0 Hz)

#### Production Example 5

2 hours heating and refluxing it did production: benzofuran - 6 - carboxylic acid 220 mg and thionyl chloride 0.2 ml of N - benzofuran - 6 - carbo - N' - t-butyl - N' - 3,5-di methyl benzoyl hydrazine in addition to methylene chloride 2 ml. It removed thionyl chloride and solvent of excess, melted in methylene chloride 1 ml. t-butyl hydrazine hydrochloride 850 mg in addition to mixed solution of methylene chloride 5 ml and 10 % sodium hydroxide water solution 4 ml, then methylene chloride solution of benzofuran - 6 - carbonyl chloride ahead under ice cooling was dripped. 2 hours after agitating, you poured to underwater and extracted with the methylene chloride. You washed organic layer with saturated saline, after drying with anhydrous magnesium sulfate, you removed solvent under vacuum, you acquired N - benzofuran - 6 - carbo - N' - t-butyl hydrazine 220 mg (70 %) which is made object. N - benzofuran - 6 - carbo - N' - t-butyl hydrazine 220 mg was melted in methylene chloride 20 ml next, under ice cooling 3,5-di methyl benzoyl chloride 176 mg was dripped including 4-di methylamino pyridine of pyridine

中に注ぎ、塩化メチレンにて抽出を行った。有機層を5%塩酸水および飽和食塩水にて洗浄し、無水硫酸マグネシウムにて乾燥を行った。減圧下溶媒を留去した後、得られた結晶をヘキサンおよび酢酸エチルの混合溶液にて洗浄し、目的とするN-ベンゾフラン-6-カルボ-N'-tert-ブチル-N'-3,5-ジメチルベンゾイルヒドラジン 200mg (収率58%)を得た。

【0051】<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ (ppm) : 1.61 (9H, s), 2.23 (6H, s), 6.77 (1H, s), 6.91 (1H, s), 7.08 (2H, s), 7.22 (1H, d, J=8.0 Hz), 7.50 (1H, s), 7.53 (1H, d, J=8.0 Hz), 7.70 (1H, d, J=1.7 Hz), 7.75 (1H, br)

以下に本発明に係る化合物の代表例をその一般式と共に第1表に示す。

【0052】

0.15 ml and catalyst amount. 2 hours after agitating, you poured to underwater with room temperature, extracted with methylene chloride. You washed organic layer with 5% hydrochloric acid, and saturated saline dried with the anhydrous magnesium sulfate. After removing solvent under vacuum, crystal which is acquired was washed with mixed solution of hexane and ethyl acetate, the N-benzofuran-6-carbo-N'-tert-butyl-N'-3,5-di methyl benzoyl hydrazine 200 mg (yield 58%) which is made object was acquired.

[0051] <sup>1</sup>H-nmr (CDCl<sub>3</sub>) (ppm): 1.61(9H,s), 2.23(6H,s), 6.77(1H,s), 6.91(1H,s), 7.08(2H,s), 7.22(1H,d,J=8.0 Hz), 7.50(1H,s), 7.53(1H,d,J=8.0 Hz), 7.70(1H,d,J=1.7 Hz) and 7.75(1H,br)

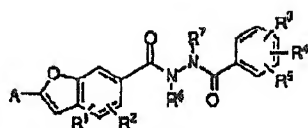
Representative example of compound which relates to this invention below with General Formulas shown in Table 1.

[0052]

【表 1】

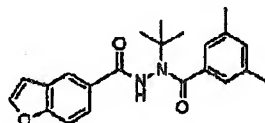
[Table 1]

第 1 表



NO.	A	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	m.p.(°C)
1	H	H	H	2-NO <sub>2</sub>	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
2	H	H	H	2-F	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
3	H	H	H	3-Me	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
4	H	H	H	3-Me	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	177-179
5	H	H	H	2-Cl	4-Cl	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
6	H	H	H	3-Cl	4-Cl	5-Cl	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
7	H	H	H	3-Me	5-Me	H	H	-CH(Me)C(Me) <sub>3</sub>	-
8	H	7-Me	H	2-CF <sub>3</sub>	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
9	H	7-Me	H	3-Me	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	185-187
10	H	7-Me	H	3-Cl	5-Cl	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
11	H	7-Me	H	3-OMe	5-Me	H	H	-CH(Me)C(Me) <sub>3</sub>	-
12	H	7-Me	H	3-OCH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	H	H	CN	-CH(Me)C(Me) <sub>3</sub>	-
13	Me	H	H	2-Br	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
14	Me	H	H	2-CN	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
15	Me	H	H	3-Me	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
16	Me	H	H	3-Me	5-Me	H	CN	-CH(Me)C(Me) <sub>3</sub>	-
17	Me	7-Me	H	H	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
18	Me	7-Me	H	3-Me	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	106-109
19	Me	7-Me	H	2-F	5-Me	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-
20	Me	7-Me	H	2-CH=CH <sub>2</sub>	H	H	H	-C(Me) <sub>3</sub>	-

対照化合物 A



【0053】次に本発明の殺虫組成物の製剤例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中、部とあるのは重量部を表す。

[0053] Next you explain concretely making use of Formulation Example of insecticidal composition of the this invention, but this invention is not something which is limited in these. In Working Example, part displays parts by weight.

【0054】製剤例 1. 乳剤

[0054] Formulation Example 1. emulsion

化合物 4 の 5 部をジメチルスルホキシド、キシレンの混合液 8.5 部に溶解し、アルキルフェノール酸化エチレン縮合物とアルキルベンゼンスルホン酸カルシウムおよびポリオキシエチレン化ヒマシ油を混合して乳剤とした。本剤は水で希釈し散布剤として使用する。

【0055】製剤例 2. 水和剤

化合物 9 の 5 部にホワイトカーボン 1.5 部、カオリン 2.5 部、クレー 2.7. 5 部、珪藻土 2.0 部を混合し、さらにラウリル酸ナトリウムとリグニンスルホン酸ナトリウムの混合物 7. 5 部を混合して微粉砕して水和剤を得た。本剤は水で希釈し散布液として使用する。

【0056】製剤例 3. 粉剤

化合物 4 の 0. 5 部にホワイトカーボン 2 部とタルク及び炭酸カルシウムの混合物を加え混合粉砕して粉剤とした。本剤はこのまま散布して使用する。

【0057】製造例 4. 粒剤

化合物 18 の 1 部をベントナイト微粉末の 3.3 部、タルク 6.4 部、リグニンスルホン酸ナトリウム 2 部と混合した後、水を加え均等になるまで混練する。次に射出成型機を通して造粒し、整粒機、乾燥機篩を通すことにより、粒径 0. 8 mm の粒剤とした。本剤は直接水田面及び土壌面に散布して使用する。

【0058】製剤例 5. 油剤

化合物 1 の 0. 1 部をジメチルスルホキシド 5 部に溶解し、ピペロニルブトキシド 0. 5 部と白灯油に混合して油剤を得た。本剤はこのまま使用する。

【0059】次に本発明の殺虫組成物が優れた作用性を示すことを具体的に試験例を挙げて説明する。

【0060】本発明の殺虫組成物の生物効果を試験例により具体的に説明する。

【0061】本発明化合物の 20 % 水和剤あるいは 5 % 乳剤を製剤例 1 および 2 に従って製造し、供試薬剤とした。

【0062】試験方法：キャベツ本葉 10 枚程度に生育したキャベツの中位葉を切り取り、各供試薬剤の有効成分が 3ppm になるように水で希釈した処理液に 20 秒間浸漬した。風乾後、径 9 cm のプラスチック容器に処理葉を 2 枚入れ、ハスモンヨ

It melted 5 part of compound 4 in mixed solution 8.5 part of dimethyl sulfoxide and the xylene, mixed alkylphenol ethylene oxide condensate and calcium alkylbenzenesulfonate and polyoxyethylenated castor oil and made emulsion. It dilutes this agent with water and it uses as spreading agent.

[0055] Formulation Example 2. wettable

Mixing white carbon 1.5 part, kaolin 2.5 part, clay 27.5 part and diatomaceous earth 2.0 part to 5 part of the compound 9, furthermore mixing blend 7.5 part of sodium laurate and sodium lignin sulfonate and the fine pulverization doing it acquired wettable. It dilutes this agent with water and it uses as spread liquid.

[0056] Formulation Example 3. powder

Mixing and pulverization doing in 0.5 part of compound 4 including blend of the white carbon 2 part and talc and calcium carbonate, it made powder. Spreading this way, you use this agent.

[0057] Production Example 4. granule

Until it becomes equal, 1 part of compound 18.33 part of bentonite fine powder, after mixing with talc 6.4 part and sodium lignin sulfonate 2 part, including water it kneads. Next granulating it did through injection molding machine, it made granule of the particle diameter 0.8 mm by passing through granulator and dryer sieve. Directly spreading to paddy field aspect and soil aspect, you use this agent.

[0058] Formulation Example 5. oil

It melted 0.1 part of compound 1 in dimethyl sulfoxide 5 part, mixed to piperonyl butoxide 0.5 part and the white kerosene and acquired oil. You use this agent this way.

[0059] Listing Test Example concretely, you explain that activity where the insecticidal composition of this invention is superior next is shown.

[0060] Organism effect of insecticidal composition of this invention is explained concretely with the Test Example.

[0061] Following 20 % wettable or 5 % emulsion of the compound of this invention to Formulation Example 1 and 2, it produced, made test chemical.

[0062] Test method : It cut off medium leaf of cabbage which is grown in cabbage true leaf 10-layer extent, in order for active ingredient of each test chemical to become 3 ppm, 20 second it soaked in processing solution which is diluted with water.

トウ3 齡幼虫5頭を放虫した。容器には小穴を6ヶ所あけたふたをして、25℃の定温室内に静置した。処理、放虫してから5日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。結果は2連の平均値で第2表に示した。

【0063】

【表2】 |

第2表 ハスモンヨトウに対する殺虫活性

供試化合物	死虫率 (%)
4	60
9	90
18	100
対照化合物A	20

【0064】試験方法：3葉期のイネ13本を各供試薬剤の有効成分が1.5ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、イネをウレタンで巻きガラス円筒（内径44mm、高さ140mm）内に固定し、コブノメイガ3 齡幼虫を5頭放虫したのち、ガラス円筒の上部を薬包紙でふたをした。ガラス円筒は25℃、16時間明期の恒温室内に静置した。処理、放虫してから5日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。なお、試験は3連制で行い、コブノメイガは感受性系統を供試した。結果を第3表に示した。

【0065】

【表3】 |

第3表 コブノメイガに対する殺虫活性

供試化合物	死虫率 (%)
4	100
9	100
18	100
対照化合物A	60

After air dry, treated leaf 2 was inserted in plastic container of the diameter 9 cm, *Spodoptera litura* (Fabricus) (tobacco cutworm) 3-instar larva 5 head releasing insect was done. Doing cover which small hole 6 place was opened in container, the standing it did inside constant temperature chamber of 25 °C. After treatment, releasing insect doing, you investigated the number of living and dead insects after 5 day, calculated insect mortality. With mean value of 2 ream it showed result in Table 2.

[0063]

[Table 2]

[0064] Test method : 20 second it soaked in processing solution which in order for active ingredient of each test chemical to become 1.5 ppm, dilutes rice 13 of 3-leaf stage with the water. After air dry, it wound rice with urethane and locked inside the glass cylindrical pipe ( internal diameter 44 mm and height 140 mm ), *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenee) (rice leafroller) 3-instar larva 5 head releasing insect after doing, the upper part of glass cylindrical pipe it did cover with drug wrapping paper. standing it did glass cylindrical pipe inside constant temperature chamber of 25 °C and the 16 hours light period. After treatment, releasing insect doing, you investigated the number of living and dead insects after 5 day, calculated insect mortality. Furthermore , it tested, sensitivity system offering/accompanying tried *Cnaphalocrocis medinalis* (Guenee) (rice leafroller) with 3 connected system. result was shown in Table 3.

[0065]

[Table 3]



【0066】試験方法：長さ5cm前後の茶の葉10枚を供試薬剤の有効成分が12.5ppmになるように水で希釈した処理液に20秒間浸漬した。風乾後、径9cmのプラスチック容器に入れ、チャノコカクモンハマキ3齢幼虫を10頭放虫した。容器にふたをして、25℃、16時間明期の恒温室内に静置した。処理、放虫してから5日後に生死虫数を調査し、死虫率を算出した。なお、試験は2連制で行い、チャノコカクモンハマキは感受性系統を供試した。結果を第4表に示した。|

【0067】

【表4】|

第4表 チャノコカクモンハマキに対する殺活性

供試化合物	死虫率 (%)
4	100
9	100
18	100
対照化合物A	10

[0066] Test method : 20 second it soaked in processing solution which in order for active ingredient of the test chemical to become 12.5 ppm , dilutes leaf 10-layer of tea approximately of length 5 cm with water. After air dry, you inserted in plastic container of diameter 9 cm, the 10-insect release did Adoxophyes sp. 3-instar larva. Doing cover in container, standing it did inside constant temperature chamber of the 25 °C and 16 hours light period. After treatment, releasing insect doing, you investigated the number of living and dead insects after 5 day, calculated insect mortality. Furthermore , it tested, sensitivity system offering/accompanying tried Adoxophyes sp. with 2 connected system. result was shown in Table 4.

[0067]

[Table 4]